

УДК 541.64:539.3:532.73

СОВМЕСТИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ КАУЧУКСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ И РАСТВОРОВ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ И В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ¹

© 2007 г. Е. В. Русинова

Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Обобщены и проанализированы экспериментальные результаты выполненных за последние 50 лет исследований совместимости компонентов каучуксодержащих смесей и растворов в статических условиях и при наложении деформирования. Приведены фазовые диаграммы систем полимер–полимер и полимер–полимер–растворитель. Рассмотрены причины фазового разделения систем. Проведено сопоставление фазовых диаграмм с химическим строением макромолекул смешиваемых полимеров. Обсуждены изменение температур фазового разделения систем при сдвиговом деформировании, а также инверсия влияния механического поля на растворимость компонентов: улучшение растворимости при малых скоростях деформирования и ухудшение – при больших.

ВВЕДЕНИЕ

Под совместимостью полимеров, оцениваемой по фазовым диаграммам, понимают их взаимную растворимость [1]. Анализу этой проблемы посвящено много исследований [2–15]. Однако, как правило, в опубликованных работах рассматриваются системы, не возмущенные внешним полем, например механическим, хотя при эксплуатации и переработке смеси и растворы смесей подвергаются деформациям сдвига, растяжения, сжатия и т.д. Деформирование приводит к существенному изменению структуры систем. Наряду с этим могут происходить фазовые переходы, которые при этих же температурах и концентрациях в статических условиях не реализуются. Смещение бинодалей и кривых ликвидуса растворов полимеров в механическом поле было предсказано С.Я. Френкелем [16]. Экспериментальному изучению и теоретическому рассмотрению фазовых переходов в деформируемых растворах индивидуальных полимеров посвящено большое количество работ, обобщенных в обзора [17–21]. В настоящее время для систем полимер–растворитель выявлены основные закономерности влияния гибкости цепи, ММ и концентрации полиме-

ра, типа фазового разделения, соотношения поверхностных энергий компонентов, напряжения и скорости сдвига на взаимную растворимость компонентов в условиях деформирования. Показано, что напряжение сдвига является параметром состояния (как температура и концентрация), определяющим положение пограничных кривых: бинодалей и кривых ликвидуса систем. Установлена взаимосвязь между макроявлением – смещением в сдвиговом и растягивающем полях пограничных кривых и микроявлением – изменением размеров макромолекул в деформируемых системах.

Сведения о взаимной растворимости каучуков в статических условиях часто противоречивы. Например, изучению совместимости полизопрена и полибутиданена посвящен ряд работ [22–25]. Однако нет единого мнения относительно фазового состава смесей этих каучуков. Авторы [23] полагают, что в области низких температур смеси однофазны, а в работах [22, 24, 25] приводятся данные о несовместимости полизопрена с полибутиданеном. Сведения о совместимости каучуков в динамических условиях практически отсутствуют. Так, до 2000 года было изучено влияние деформирования на фазовое состояние только для двух тройных систем: ПС–полизопрен–толуол [26], ПС–ПБ–диоктилфталат [27–31]. Вместе с тем практическую значимость подобной инфор-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (грант EK-005-XI).

E-mail: elena.rusinova@usu.ru (Русинова Елена Витальевна).

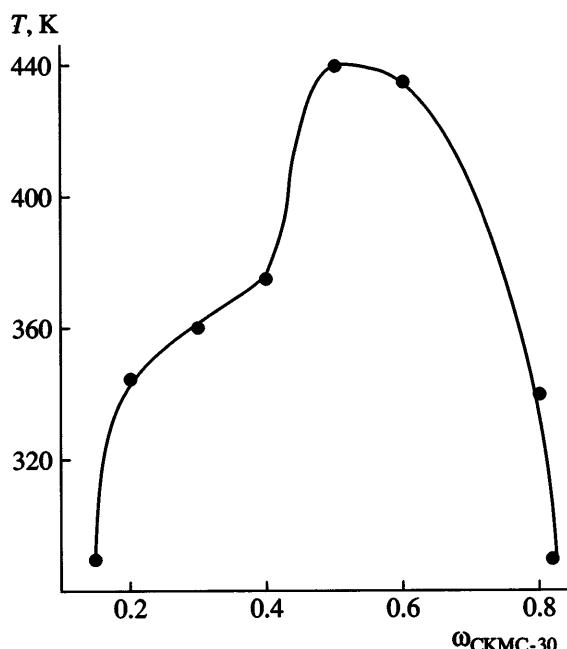


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы СКМС-30 ($M_\eta = 7 \times 10^5$)–СКИ-3 ($M_\eta = 6 \times 10^5$).

мации трудно переоценить, поскольку регулируемое механическим воздействием смещение фазовой диаграммы смесей частично совместимых полимеров, а также растворов смесей открывает возможность создания материалов с контролируемой, негомогенной микро- иnanoструктурой.

В настоящей работе обобщены и проанализированы результаты исследований совместимости компонентов каучуксодержащих смесей и растворов в статических и динамических условиях. Рассматриваются также взаимосвязь совместимости компонентов с их химическим строением и причины фазового распада систем.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СМЕСЯХ КАУЧУКОВ

Фазовые диаграммы смесей каучуков в статических условиях

В табл. 1 приведены результаты исследования фазового равновесия полимерных смесей, содержащих эластомеры. Спинодали смесей, содержащих каучук, определены для систем ПИБ–ПС [16, 36, 38], полиизопрен–ПС [38]. Для большинства смесей эластомеров наблюдается ВКТР, т.е. системы расслаиваются при охлаждении. При

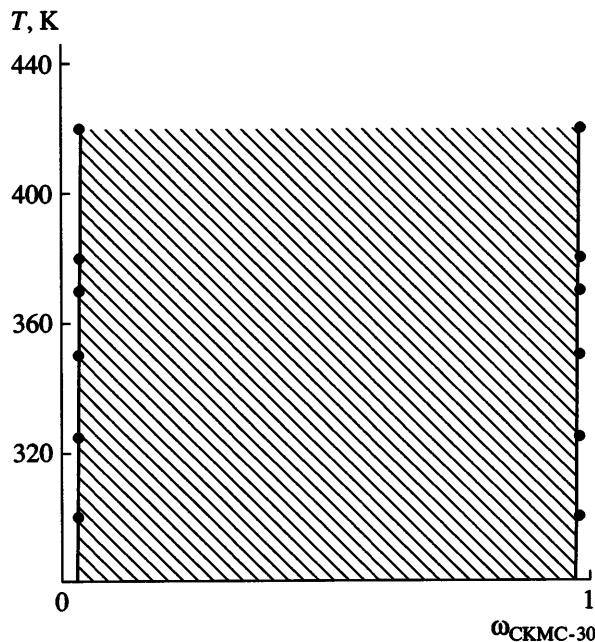


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы СКМС-30 ($M_\eta = 7 \times 10^5$)–СКЭПТ ($M \sim 10^5$).

этом практически во всех работах исследования проведены для смесей олигомеров с $M \sim 10^2$ – 10^3 .

В последнее время построены фазовые диаграммы смесей полимеров с ММ компонентов, равной $\sim 10^5$: СКМС-30–СКИ-3, СКМС-30–СКЭПТ, СКИ-3–СКД [62–64] и ПБ–полихлоропрен (ПХП) [65]. Фазовая диаграмма системы СКМС-30–СКИ-3 дана на рис. 1 [62]. Эта система обладает ВКТР 437 К. На рис. 2 представлена фазовая диаграмма системы СКМС-30–СКЭПТ [62]. В широком диапазоне составов и температур указанные полимеры несовместимы. ВКТР находится в области очень высоких температур и практически не достигается. Аналогичные фазовые диаграммы были построены для ряда других систем [5, 6]. Полученные результаты согласуются с данными о зависимости средней удельной энергии Гиббса смешения Δg_x СКМС-30 и СКЭПТ от состава композиции [62]. Обнаруженный для широкого диапазона составов выпуклый кверху участок, для которого $\partial^2 \Delta g_x / \partial \omega_2^2 < 0$, отвечает абсолютно неустойчивой системе, расслаивающейся на две фазы [1, 66]. Из-за большой вязкости системы макрорасслаивание не происходит, и образуются микрогетерогенные коллоидные системы [4, 22]. Такой тип зависимо-

Таблица 1. Результаты исследования фазовых переходов в смесях эластомеров

Полимер 1	Полимер 2	Тип КТР	Литература
ПБ	Полиизопрен	НКТР	[32]
ПБ	СКС-45	НКТР > ВКТР	[33, 34]
ПИБ	ППГ	ВКТР	[35]
ПИБ	ПС	ВКТР	[16, 36–38]
Полиизопрен	ПС	ВКТР	[39, 40]
ПБ	ППГ	ВКТР	[41]
ПИБ	ПДМС	ВКТР	[15, 42]
ПИБ	ПЭ	НКТР	[43]
Полиизопрен	ПЭ	ВКТР	[44]
НК	СКД	НКТР	[23]
СКЭП	Фторкаучук	ВКТР	[45]
ПИБ	ПС	ВКТР	[16]
ПБ с концевыми группами НО	ЭД-20	ВКТР	[46, 47]
ПБ с концевыми группами НООС	ЭД-20	ВКТР	[46, 47]
ПДМС	ППГ диацетат	ВКТР	[48]
ПДМС	ППГ	ВКТР	[48, 49]
СКС-30	цис-ПБ	ВКТР	[50]
СКЭПТ	Фторкаучук	ВКТР	[23]
НК	СКД	ВКТР	[23]
ПХП	СКН-10	ВКТР	[51]
ПХП	СКН-18	ВКТР	[51, 52]
ПХП	СКН-30	ВКТР	[51, 52]
ПХП	СКН-40	ВКТР	[51, 52]
ПБ	СКС	ВКТР	[53, 54]
ПБ	ПБ дейтерированный	ВКТР	[55]
ПБ	СКС-45	НКТР > ВКТР	[56]
Полибутилен	Сополимер α -метилстиrolа с винилтолуолом	ВКТР	[57]
ПБ	ПС	ВКТР	[54, 58, 59]
Полиизопрен хлорированный	СЭВА	НКТР	[60]
СКМС-30	ПС	ВКТР	[61]

Примечание. ППГ – полипропиленгликоль, СКЭПТ – синтетический каучук этиленпропиленовый тройной, СКН – синтетический каучук нитрильный, СЭВА – сополимер этилена и винилацетата, СКМС – синтетический каучук метилстирольный.

сти энергии Гиббса от состава наблюдается для многих смесей полимеров, в том числе для смесей каучуков [63, 67]. Отрицательные значения энергии Гиббса при наличии двухфазной структуры смесей связывают [4, 5] с сегментальной взаимной растворимостью полимеров и образованием высокоразвитого переходного слоя. По-видимому, аналогичное явление имеет место и для смесей СКИ-3–СКМС-30.

Бинодаль и спинодаль системы СКИ-3–СКД показаны на рис. 3 [63]. Система обладает ВКТР, равной 353 К. Узкая область гетерогенности связана, вероятно, с наличием больших межфазных слоев, определенных для данной системы [22]. Области между бинодалью и спинодалью отвечают метастабильным состояниям системы. Внутри спинодали система полностью неустойчива к фазовому разделению. Это подтверждается элек-

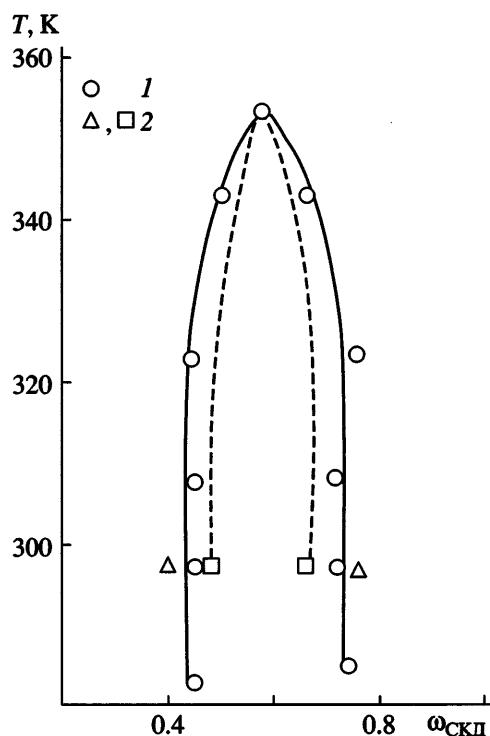


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы СКИ-3 ($M_n = 1.3 \times 10^6$) – СКД ($M_n = 2.2 \times 10^5$). 1 – определено рефрактометрическим методом, 2 – определено по данным $\Delta g - \omega_2$.

tronno-mikroskopicheskimi issledovaniyami, dokazyvayushchimi naliche dvuhfaznoi struktury smesey SKI-3–SKD [22]. Dlya etoy sistemy xarakterna segmental'naya vzaimnaya rastvorimost', o nalichei kotoroj svidetel'stvojujut otricatel'nye znamenija Δg_x [63]. Vследstvie etogo na mежfaznoi graniče obrazuetsya vysokorazvityy perexodnyy slой, obnaruzhennyy metodom radiotermoluminescencii [22]. Iz fazovykh diagramm (ris. 1–3) sleduet, cto metilstirolynnyy kauchuk luchshe совmest'ya s izoprenovym, chet s etilen-propilenovym kauchukom. Naibol'shie vzaimodeystviye nablyudaetsya dlya SKI-3 s SKD, kotorye yavляются blizhajshimi homologami (zvenya makromolekul otlichayutsya tol'ko na CH₂-gruppou).

Na ris. 4 приведены фазовые диаграммы систем НЦ–СКН-18, НЦ–СКН-26, НЦ–СКН-40 [67]. В изученном диапазоне температур и составов НЦ и СКН-18 несовместимы. Системы НЦ–СКН-26 и НЦ–СКН-40 расслаиваются при охлаждении, т.е. являются системами с ВКТР. Значения ВКТР составили 353 K для смеси НЦ–СКН-26 и 283 K для системы НЦ–СКН-40. Таким обра-

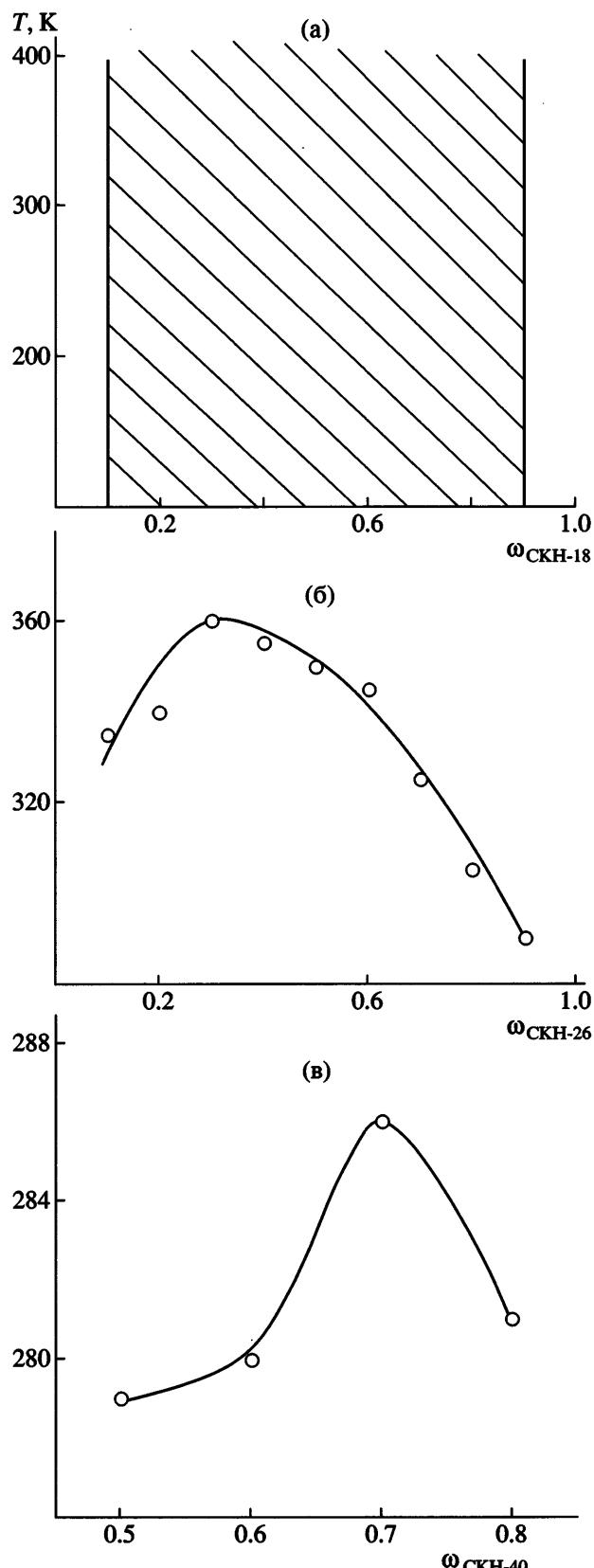


Рис. 4. Фазовые диаграммы систем НЦ ($M_n = 3 \times 10^5$) с СКН-18 ($M_n = 2 \times 10^5$) (а), СКН-26 ($M_n = 2 \times 10^5$) (б) и СКН-40 ($M_n = 2 \times 10^5$) (в).

Таблица 2. Результаты исследования фазового равновесия систем полимер–полимер–растворитель

Полимер 1	Полимер 2	Растворитель	Литература
Цис-1,4-ПБ	СКС-45	Толуол	[33]
НК	ПММА	Бензол	[74]
НК	ПММА	Бутилацетат	[74]
ПБ	ПС	CCl ₄	[75–82]
ПИБ	ПДМС	CCl ₄	[75]
ПБ	ПС	Стирол	[83, 84]
СКЭП	ПС	Стирол	[84]
ПБ	ПС	Тетрагидрофuran	[85]
ПИБ	ПС	Толуол	[86]
ПБ	ПС	Тетралин	[79–82, 87]
ПИБ	ПДМС	Фенетол	[87]
ПБ	ПС	Толуол	[77, 78, 88]
ПБ	ПС	Бензол	[77–79, 89]
ПДМС	ПА	Хлороформ	[6]
Полизопрен	ПС	Бензол	[6]

зом, увеличение содержания акрилонитрильных звеньев в сополимере приводит к улучшению его совместимости с НЦ, что проявляется в расширении области совместимости полимеров и понижении ВКТР. С ростом содержания полярных нитрильных групп в каучуке увеличивается его полярность. Этим обусловлено улучшение взаимодействия СКН с полярным полимером НЦ. Полученные результаты подтверждаются данными об энергии Гиббса смешения для этих систем [67]. Улучшение совместимости нитрильного каучука с НЦ способствует не только понижению ВКТР, но и увеличению критической концентрации. Следовательно, чем лучше компонент 2 взаимодействует с компонентом 1, тем больше его нужно добавить для заметного повышения температуры фазового разделения. Аналогичное явление известно для систем полимер–растворитель [1, 5, 6, 18].

В работе [65] методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа построена фазовая диаграмма (бинодаль и спинодаль) системы ПБ–ПХП с ВКТР, которая лежит в области термодеструкции обоих полимеров. ПБ и ПХП частично растворимы друг в друге: растворимость ПБ в ПХП и ПХП в ПБ равна 4–10%. Величина параметра χ составляет ~0.003. Фазовые диаграм-

мы каучуксодержащих систем с ВКТР приведены для систем СКМС-30–ПС [68, 69], ПЭ–ПДМС [70], фенолформальдегидный олигомер–СКН [71], ПВХ–СКН [72], ПЭ–ПДМС, ПДМС–полидиэтилсиликсан, ПС–СКС, ПХП–СКН-18 [73]. Для всех систем обнаружено увеличение области гетерогенности и повышение ВКТР с ростом ММ компонентов.

Фазовые переходы в деформируемых смесях каучуков

До настоящего времени изучены только три системы полимер–полимер, содержащие каучук. В работах [74, 75] методом неупругого рассеяния света исследован молекулярный механизм гомогенизации системы ПБ–СКС (ВКТР выше 400°C), вызванной одноосным сжатием. Было показано, что размер флуктуаций концентрации в направлении, параллельном оси сжатия, уменьшается, а в перпендикулярном направлении – увеличивается. В целом механическое воздействие приводит к уменьшению флуктуаций концентрации, и мутные пленки становятся прозрачными. Система ПС–ПИБ с ВКТР была изучена в работах [76, 77], где авторы обнаружили обратимую гомогенизацию смесей в сдвиговом поле.

В работе [78] исследовано влияние осциллирующего сдвигового деформирования в диапазоне угловых частот 0.6–6.3 рад/с на распад смесей ПБ с ПИ. Методом рассеяния света обнаружен спинодальный распад при 0.63 рад/с. При этом структурные образования деформируются в соответствии с приложенным напряжением и их размер увеличивается с временем.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР 1–ПОЛИМЕР 2–РАСТВОРИТЕЛЬ

Фазовые диаграммы систем в статических условиях

В табл. 2 приведены результаты изучения фазового равновесия растворов смесей полимеров, содержащих каучук [33, 79–94]. В большинстве указанных работ исследования проведены в узкой области температур, близких к 298 К. В последнее время в широком диапазоне температур изучены фазовые переходы в растворах смесей СКМС, СКН и СКИ-3 [95–97], ПС с ПБ [98]. Для растворов индивидуальных каучуков характерна НКТР, лежащая в области температур выше тем-

пературы кипения растворителя. Впервые бинарные системы такого рода наблюдали в работе [99], а позже – в работах [100–104]. Фазовый распад систем при нагревании вызван разностью коэффициентов термического расширения полимера и растворителя [1, 104].

На рис. 5а приведены пограничные кривые системы СКН-18–этилацетат с разным содержанием СКМС-10. Система расслаивается как при охлаждении, так и при нагревании. При этом добавление метилстирольного каучука по-разному сказывается на взаимодействии СКН и этилацетата в области высоких и низких температур. Фазовое поведение тройной системы при нагревании описывается практически той же кривой, что и для бинарной системы СКН-18–этилацетат. Обнаруженное явление связано с тем, что добавление СКМС-10 не приводит к существенному изменению коэффициента объемного термического расширения полимерного компонента в системе. Появление широкой области гетерогенности при низких температурах обусловлено тем, что макромолекулы добавляемого полимера СКМС-10 практически неполярны и поэтому плохо взаимодействуют с полярными молекулами этилацетата. Чем выше содержание СКМС-10, тем шире область гетерогенности системы.

Пограничные кривые системы СКН-18–СКМС-10–этилацетат с небольшим содержанием СКН-18 представлены на рис. 5б. Добавление 1% СКН-18 способствует заметному увеличению области гетерогенности в системе. Такое же явление обнаружено в работе [105] для системы ПС–(сополимер стирол–акрилонитрила)–толуол. При этом существенно изменяются температуры фазового разделения $T_{\text{ф.р}}$, как при высоких, так и при низких температурах. Фазовая диаграмма этой тройной системы может быть отнесена к типу диаграмм “песочные часы” [5]. Аналогичные фазовые диаграммы обнаружены для системы СКН-26–этилацетат с разными добавками СКМС-10, расслаивающейся как при нагревании, так и при охлаждении.

На рис. 6 приведены пограничные кривые системы (СКИ : СКД = 1 : 1 мас. ч.)–(толуол : этилацетат = 1 : 4 об. ч.). Растворы смесей этих каучуков расслаиваются при охлаждении и нагревании (НКТР 413 К). Причины фазового разделения данной системы те же, что и для систем СКН–

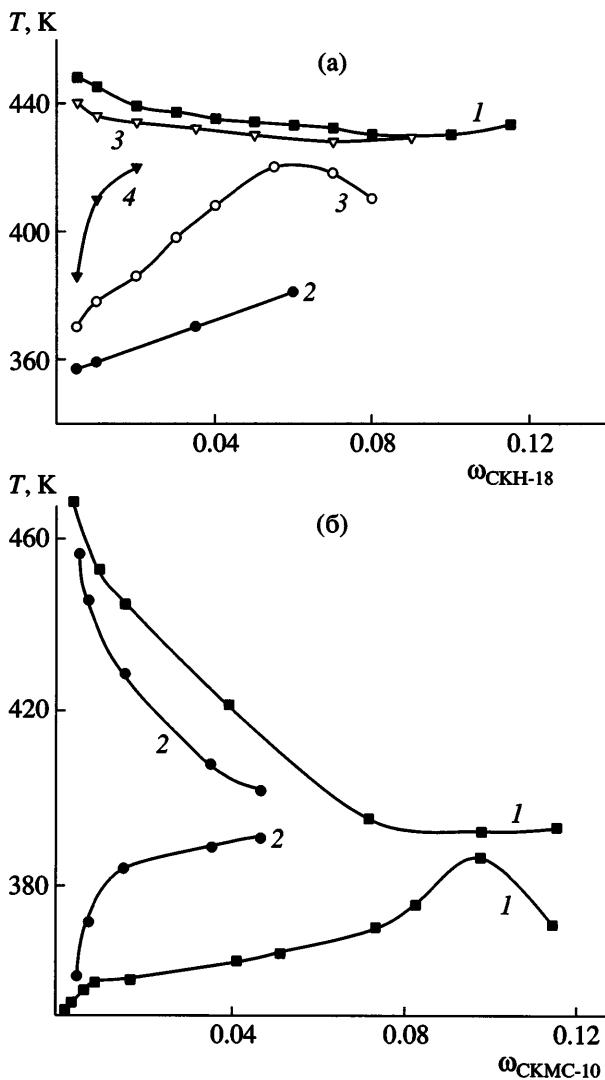


Рис. 5. Пограничные кривые систем СКН-18 ($M_n = 8.4 \times 10^5$)–СКМС-10 ($M_n = 1.0 \times 10^5$)–этилацетат с разным содержанием СКМС-10 (а) и СКН-18 (б). а: [СКМС-10] = 0 (1), 0.5 (2), 1.0 (3) и 1.25 мас. % (4); б: [СКН-18] = 0 (1) и 1.0 мас. % (2).

СКМС–этилацетат. Добавление СКИ в растворы СКД приводит к увеличению ВКТР и уменьшению НКТР. Фазовые диаграммы системы ПС–ПБ–толуол [98] представлены на рис. 7. С понижением температуры область гетерогенности увеличивается, что свидетельствует об ухудшении взаимодействия компонентов.

Фазовые переходы в деформируемых растворах смесей каучуков

Улучшение совместимости каучука с ПС при течении обнаружено в работе [26] для системы ПС–полиизопрен–декалин. Было показано, что

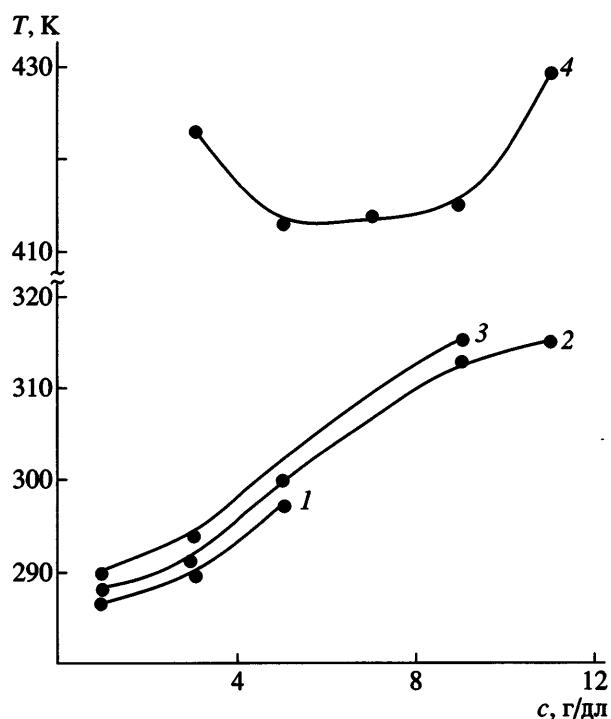


Рис. 6. Пограничные кривые систем СКИ-3 ($M_\eta = 1.3 \times 10^6$)–СКД ($M_\eta = 2.2 \times 10^5$) (1 : 1 мас. ч.)–толуол : этилацетат (1 : 4 об. ч.). $\dot{\gamma} = 150$ (1), 0 (2, 4) и 670 с^{-1} (3).

взаимная растворимость полимеров при деформировании в несколько раз больше, чем в статических условиях.

Гомогенизация при течении тройной расслаивающейся при охлаждении системы ПС–ПБ–диоктилфталат обнаружена методом малоуглового рассеяния света в работах [29, 30]. Установлено, что понижение $T_{\phi,p}$ связано со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ в диапазоне 6–1300 с^{-1} соотношением

$$\frac{\Delta T}{T_{\phi,p(\text{стат.})}} = (2.6 \pm 0.6) \times 10^{-3} \dot{\gamma}^{0.50 \pm 0.09}$$

Улучшение растворимости компонентов объясняется тем, что механическое поле подавляет флуктуации концентрации и разрушает зародыши новой фазы.

В работе [106] методом рассеяния света обнаружена гомогенизация системы ПС–ПБ–диоктилфталат при течении со скоростью выше некоторой критической скорости сдвига $\dot{\gamma}_{kp}$. После прекращения деформирования система снова рас-

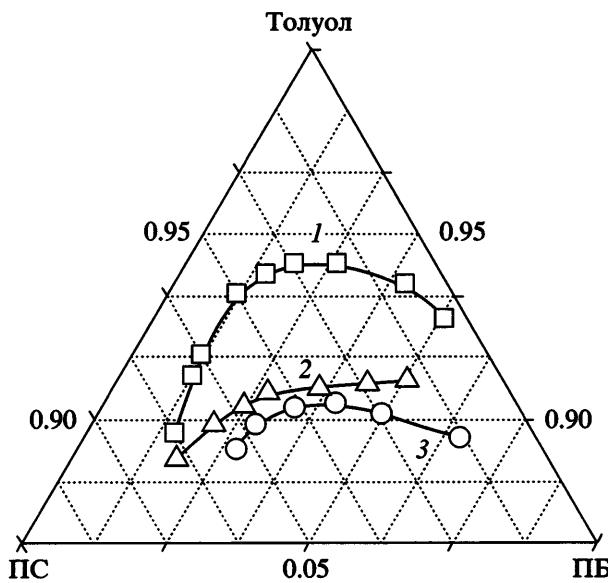


Рис. 7. Фазовые диаграммы системы ПС-1 ($M_w = 3.0 \times 10^5$)–ПБ-1 ($M_\eta = 2.2 \times 10^5$)–толуол. $T = 298$ –373 (1), 387 (2) и 398 К (3).

падалась на фазы. При температурах, близких к температурам помутнения, образование зародышей новых фаз не наблюдалось до 22 ч после уменьшения скорости сдвига ниже $\dot{\gamma}_{kp}$. Следовательно, был обнаружен гистерезисный эффект, обвязанный медленным процессам упорядочения. Упорядочение, обусловленное падением напряжения, требует гораздо большего времени, чем гомогенизация, вызванная увеличением скорости сдвига. Обнаружено, что инкубационный период вначале возрастает с $\dot{\gamma}$, а потом уменьшается, что связано, по-видимому, с разным механизмом фазового распада при малых и больших скоростях сдвига.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучена система дейтерированый ПС–ПБ–диоктилфталат в диапазоне $\dot{\gamma} = 0$ –600 с^{-1} [107]. Капли новой фазы разрушаются при сдвиге, что приводит к понижению температуры спинодали T_{sp} более чем на 20 К.

Эта же система методом малоуглового рассеяния света была изучена в работе [108]. Обнаружено, что флуктуации концентрации растут со временем сдвигового деформирования в направлении течения, а угол их ориентации уменьшается от 45° относительно направления течения до постоянной величины, зависящей от скорости сдви-

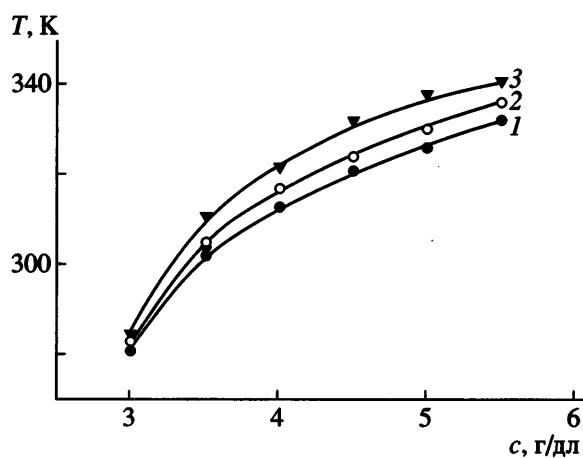


Рис. 8. Пограничные кривые системы СКМС-30 ($M_\eta = 7.0 \times 10^5$)/СКИ-3 ($M_\eta = 1.3 \times 10^6$) (1 : 1)-толуол/этилацетат. $\dot{\gamma} = 0$ (1), 196 (2) и 540 с^{-1} (3).

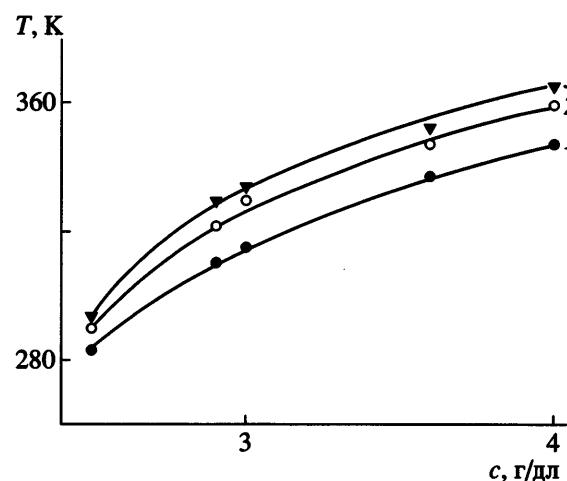


Рис. 9. Пограничные кривые системы СКМС-30 ($M_\eta = 7.0 \times 10^5$)/СКЭПТ ($M \sim 10^5$) (1 : 2)-толуол. $\dot{\gamma} = 0$ (1), 196 (2) и 540 с^{-1} (3).

га. Изучая дихроизм рассеянного света, авторы работы [31] исследовали структурную динамику вызванных течением флюктуаций концентраций для раствора смеси полимеров, близкого по составу к критическому. Было показано, что при наложении осциллирующего сдвигового течения с малой амплитудой колебаний поведение флюктуаций концентраций определяется одним временем релаксации, которое можно рассчитать по данным о дихроизме рассеянного света.

На рис. 8 приведены определенные в статических условиях и в сдвиговом поле пограничные кривые системы СКМС-30–СКИ-3 (при соотношении 1 : 1)–смешанный растворитель толуол : этилацетат в соотношении 1 : 4 об. ч. [109]. Растворы каучуков в смешанном растворителе раслаиваются при охлаждении, что обусловлено разной полярностью молекул компонентов. Деформирование приводит к повышению $T_{\phi,p}$, тем большему, чем выше скорость сдвига. Это свидетельствует об ухудшении растворимости компонентов. Обнаруженное явление связывают [18–21] с эффектом разворачивания макромолекулярных клубков при деформировании и ориентацией цепей по направлению течения.

Концентрационная зависимость разности $T_{\phi,p}$ растворов в динамических и статических условиях ΔT описывается кривой с максимумом, как и для растворов индивидуальных полимеров [19]. Увеличение ΔT с ростом концентрации полимеров обусловлено образованием флюктуационной

сетки зацеплений, которая еще не затрудняет протекания ориентационных процессов. В данном случае взаимодействие между макромолекулами велико, и гидродинамическое поле существенно влияет на $T_{\phi,p}$ и ΔT . При последующем повышении концентрации увеличение густоты сетки начинает препятствовать протеканию ориентационных процессов. Это ослабляет влияние механического поля на фазовые переходы. Следовательно, величина ΔT уменьшается, но остается больше нуля.

Фазовые переходы в деформируемым растворах смесей СКМС-30–СКЭПТ в толуоле изучены в работе [109] (рис. 9). Деформирование вызывает ухудшение растворимости каучуков, что проявляется в существенном повышении $T_{\phi,p}$ (до 20 К). Расширение области гетерогенности связано с протеканием ориентационных процессов. Концентрационная зависимость ΔT описывается, как и для системы СКМС–СКИ–растворитель, кривой с максимумом, что обусловлено образованием в растворах флюктуационной сетки зацеплений. Ухудшение растворимости полимеров при течении обнаружено и для системы ПС–ПБ–толуол [98].

Для системы (СКМС-10–СКН-18)–этилацетат наблюдается инверсия влияния деформирования на фазовые переходы (рис. 10) [96]. При малых скоростях сдвига растворимость улучшается и $\Delta T < 0$, при больших – растворимость ухудшается и $\Delta T > 0$. Аналогичное явление известно для си-

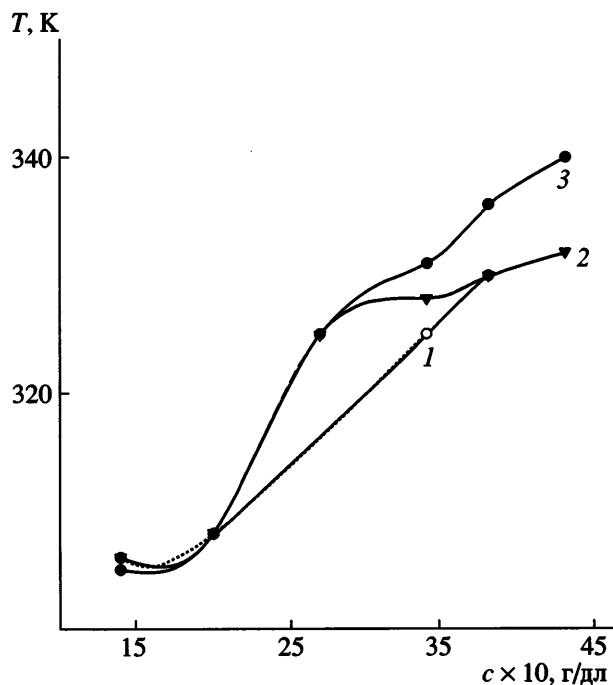


Рис. 10. Пограничные кривые системы СКМС-10 ($M_\eta = 1.0 \times 10^5$)/СКН-18 ($M_\eta = 8.4 \times 10^5$)-этилацетат. $\dot{\gamma} = 120$ (1), 0 (2) и 410 с⁻¹ (3).

стем полимер–растворитель [19] и связано с протеканием в системе двух противоположно направленных процессов: разрушением зародышей новой фазы механическим полем, что приводит к улучшению растворимости (понижению $T_{\text{ф.р.}}$), и разворачиванием макромолекулярных клубков и ориентацией цепей по направлению течения, что ухудшает растворимость компонентов ($T_{\text{ф.р.}}$ повышается). По-видимому, при малых скоростях сдвига преобладает первый фактор, а при больших – второй.

На рис. 6 приведены пограничные кривые системы (СКИ–СКД–толуол : этилацетат = 1 : 4 об. ч.) [96], которая расслаивается как при охлаждении, так и при нагревании (НКТР 413 К). Для этой системы, как и для системы (СКМС-10 : СКН-18 = 1 : 1 мас. ч.)–этилацетат, при малых скоростях сдвига растворимость улучшается и $\Delta T < 0$, при больших – растворимость ухудшается и $\Delta T > 0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из приведенных данных, для 80 содержащих каучук бинарных и тройных систем наблюдается фазовая диаграмма с ВКТР, только

для одной системы известны сведения о диаграмме с НКТР, а для двух систем полимер–полимер приводятся фазовые диаграммы с НКТР > ВКТР. Следовательно, совместимость каучуков в смесях и растворах в широком диапазоне температур при нагревании, как правило, возрастает. При этом в смесях наблюдается очень сильная зависимость ВКТР от ММ компонентов. Рассчитанная по экспериментальным данным величина $\Delta \text{ВКТР}/\Delta M$ составляет 25 (система полизопрен–ПС), 40 (ПИБ–ПС), 30 (ПИБ–ПДМС) К/100 дальтон в диапазоне ММ полимеров 10^2 – 10^4 .

Для тройных систем полимер 1–полимер 2–растворитель в области очень высоких температур (выше температуры кипения растворителя) может реализоваться и НКТР. Причина фазового распада таких систем при высоких температурах заключается в различии коэффициентов объемного термического расширения α компонентов. Для растворителя величина α примерно на порядок больше, чем для полимеров. Поэтому при нагревании полимерные компоненты увеличиваются в объеме значительно в меньшей степени, чем растворитель, что является причиной фазового распада системы при высоких температурах.

Обращает на себя внимание факт очень сильной зависимости совместимости полимеров в растворах от соотношения компонентов. Добавка небольшого (~1%) количества второго компонента в раствор первого может приводить к повышению ВКТР на десятки градусов.

Термодинамическая устойчивость полимерных систем определяется не только температурой и концентрацией компонентов, но и механическим воздействием, а именно, напряжением (скоростью) деформирования (сдвига, сжатия и т.д.). Термодинамический аспект этого явления заключается в смещении бинодалей деформируемых растворов и смесей полимеров и в изменении критических температур растворения. Влияние механического поля на термодинамическую устойчивость полимерных систем обусловлено (по С.Я. Френкелю) “перекачиванием энергии поля во внутреннюю энергию цепей”, т.е. запасанием энергии вследствие разворачивания макромолекулярных клубков и ориентации цепей, приводящих к уменьшению энтропии системы и к ухудшению взаимодействия между компонентами. Это проявляется в повышении ВКТР систем

(величина ΔT может составлять 10–30 К). Однако деформирование может приводить к разрушению зародышей новой фазы, что выражается в улучшении растворимости компонентов и понижении ВКТР. Роль этого процесса тем больше, чем меньше поверхностная энергия зародышей новой фазы. Величины поверхностной энергии между зародышами новых фаз при распаде смесей полимеров и растворов смесей очень малы [110], что обуславливает улучшение совместимости полимеров при деформировании. В общем случае для систем с аморфным расслаиванием следует ожидать инверсии влияния механического поля на взаимную растворимость компонентов.

Концентрационная зависимость величины ΔT для деформируемых растворов смесей полимеров описывается в общем случае кривой с максимумом. Увеличение ΔT с повышением концентрации полимеров связано с образованием флюктуационной сетки зацеплений, которая еще не затрудняет протекание ориентационных процессов. В этом случае взаимодействие между макромолекулами велико и гидродинамическое поле существенно влияет на температуру фазового разделения. Дальнейший рост концентрации полимеров в системе приводит к увеличению густоты сетки, что препятствует протеканию ориентационных процессов в системе и ослабляет влияние механического поля на ее фазовое поведение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Тагер А.А., Блинов В.С. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 6. С. 1004.
3. Nishi T. // CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 1985. V. 12. № 4. P. 329.
4. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
5. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
6. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазовых состояний полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
7. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. С. 60.
8. Olabisi O., Robeson L.M., Shaw M.T. Polymer–Polymer Miscibility. New York; London; Toronto; Sydney; San Francisco: Acad. Press, 1979.
9. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С.М. М.: Мир, 1981.
10. Krause S. // Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. 1972. V. 7. P. 251.
11. Кулезнев В.Н., Крохина Л.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1278.
12. McMaster L.P. // Macromolecules. 1973. V. 3. № 4. P. 760.
13. Patterson D., Robard A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 3. P. 690.
14. Paul D.R., Barow J.W. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. 1980. V. 18. P. 109.
15. Nishi T. // J. Macromol. Sci., Phys. 1980. V. 17. № 3. P. 517.
16. Frenkel S. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. № 1. P. 117.
17. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
18. Вишков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
19. Вишков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 3. С. 266.
20. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
21. Вишков С.А., Русинова Е.В., Сафонов А.П., Зарудко И.В., Надольский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1397.
22. Мельникова О.Л., Кулезнев В.Н., Аулов В.А., Клыкова В.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 12. С. 903.
23. Кириллова Т.М., Тагер А.А., Френкель Р.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1584.
24. Адамова Л.В., Корнякова Т.Ю., Тагер А.А., Тюкова И.С., Шершнев В.А., Шундриня И.К., Юловская В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1362.

25. Марей А.И., Сидорович Е.А. // Механика полимеров. 1965. № 5. С. 85.
26. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. № 2. С. 245.
27. Fujioka K. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 2. P. 717.
28. Dean W. // Polymer. 1992. V. 33. № 12. P. 4635.
29. Takebe T., Sawaoka R., Hashimoto T. // J. Chem. Phys. 1988. V. 91. № 7. P. 4369.
30. Takebe T., Hashimoto T. // Polym. Commun. 1988. V. 29. № 8. P. 227.
31. Nakatani A.J., Kim H., Takahashi G., Han C.C. // Polym. Commun. 1989. V. 30. № 5. P. 143.
32. Trask C.A., Roland C.M. // Polym. Commun. 1988. V. 29. № 11. P. 332.
33. Inone T., Ougizawa T. // J. Macromol. Sci., Chem. 1989. V. 26. № 1. P. 147.
34. Ougizawa T., Inone T., Kammer H.W. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 10. P. 2089.
35. Wolf B.A., Blaum G. // Ber. Bunsenges phys. Chem. 1977. B. 81. № 10. S. 991.
36. Koningsveld R., Kleintjens L.A. // Brit. Polym. J. 1977. V. 9. № 3. P. 212.
37. Wolf B.A., Blaum G. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1977. № 61. P. 251.
38. Onclin M.H., Kleintjens L.A., Koningsveld R. // Brit. Polym. J. 1980. V. 12. № 4. P. 221.
39. McIntyre D., Rounds N., Campos-Lopez E. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1969. V. 10. № 2. P. 531.
40. Koningsveld R., Kleintjens L.A., Schoffeleers H.M. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 39. № 1–2. P. 1.
41. Bohm G.G.A., Lucas K.R., Mayer W.G. // Rubber Chem. Technol. 1977. V. 50. № 3. P. 714.
42. Allen G., Gee G., Nicholson J.P. // Polymer. 1961. V. 2. № 1. P. 8.
43. Андреева В.М., Тюкова И.С., Тагер А.А., Глазовская Н.А., Зайцева Л.В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 526.
44. Чалых А.Е., Авдеев Н.Н., Берлин А.А., Межиковский С.М. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 4. С. 893.
45. Кириллова Т.И. Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1983.
46. Рогинская Г.Ф., Волков В.П., Чалых А.Е., Авдеев Н.Н., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2111.
47. Волков В.П., Рогинская Г.Ф., Чалых А.Е., Розенберг Б.А. // Успехи химии. 1982. Т. 60. № 10. С. 1733.
48. Wolf B.A., Schuch W. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 9. S. 1801.
49. Wolf B.A., Blaum G. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 11. S. 2591.
50. Пестов С.С., Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 4. С. 705.
51. Чалых А.Е., Рубцов А.Е., Авгонов А., Алиев А.Д., Громов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 596.
52. Чалых А.Е., Авгонов А., Рубцов А.Е., Бессонова Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 297.
53. Rameau A., Lingelser J.-P., Gallot Y. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. № 3. P. 413.
54. Roe R.J., Zin W.C. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 8. P. 1226.
55. Bates F.S., Dierker S.B., Wignall G.D. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1938.
56. Inone T., Ougizawa T. // Macromol Sci., Chem. 1989. V. 26. № 1. P. 147.
57. Powers P.O. // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1974. V. 15. № 3. P. 528.
58. Rostami Sh., Walsh D. // Polym. Eng Sci. 1987. V. 27. № 5. P. 315.
59. Tsai Fu.-J., Torkelson M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 4. P. 1026.
60. Leffingwell J., Thies C., Gertzman H. // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1973. V. 14. № 3. P. 596.
61. Кулезнев В.Н., Чалых А.Е., Клыкова В.Д., Вершинин Л.В. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 1. С. 30.
62. Вишневков С.А., Адамова Л.В., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1345.
63. Вишневков С.А., Адамова Л.В., Русинова Е.В., Гурьев А.А., Севенард Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 12. С. 2185.

64. Русланова Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 1. С. 96.
65. Древаль В.Е., Емельянов С.В., Шершнев В.А., Кулличихин В.Г., Чалых А.Е., Алиев А.Д., Вокаль Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1178.
66. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
67. Вишков С.А., Тюкова И.С., Русланова Е.В., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 6. С. 1048.
68. Кулезнев В.Н., Чалых А.Е., Клыкова В.Д., Вершинин Л.В. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 1. С. 30.
69. Клыкова В.Д., Чалых А.Е., Вершинин Л.В., Кулезнев В.Н., Авдеев Н.Н., Матвеев В.В., Яновский Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 724.
70. Чалых А.Е., Авдеев Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2647.
71. Чалых А.Е., Запорожская Е.А., Рубцов А.Е., Гинзбург Л.В., Донцов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1218.
72. Герасимов В.К., Чалых А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 1. С. 5.
73. Чалых А.Е., Герасимов В.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 63.
74. Hashimoto T., Izumitani T. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1985. V. 26. № 2. P. 66.
75. Hashimoto T., Izumitani T., Takenaka M. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2293.
76. Wu R., Shaw M.T., Weiss R.A. // Rev. Sci. Instrum. 1995. V. 66. P. 2914.
77. Wu R., Shaw M.T., Weiss R.A. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 513.
78. Matsuzaka K., Jinnai H., Koga T., Hashimoto T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 1146.
79. Bristow G.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 2. № 4. P. 120.
80. Allen G., Gee G., Nicholson J. P. // Polymer. 1960. V. 1. № 1. P. 56.
81. Lloyd D.R. // Polym. Eng Sci. 1985. V. 25. № 5. P. 934.
82. Paxton T.R. // J. Polym. Sci. 1963. V. 7. № 4. P. 1499.
83. Paxton T.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. № 4. P. 1501.
84. Lloyd D.R., Burns C.M., Narasimhan V. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1981. V. 19. № 6. P. 299.
85. Weligan D.G., Burns C.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. № 2. P. 521.
86. Lloyd D.R., Burns C.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. № 4. P. 593.
87. Lloyd D.R. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1981. V. 19. № 6. P. 299.
88. Kruse R.L. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1974. V. 15. № 1. P. 271.
89. Rigler J.K., Muller L., Wolf B.A. // Angew. Makromol. Chem. 1978. B. 74. № 1180. S. 113.
90. Narasimhan V., Lloyd D.R., Burns C.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. № 5. P. 749.
91. Van den Esker M.W.J., Vrij A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. № 10. P. 1943.
92. Inagaki H., Kawai S., Nakazawa A. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. № 11. P. 3303.
93. Hashimoto T., Sasaki K., Kawai H. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2812.
94. Dobry A., Boyer-Kawenoki F. // J. Polym. Sci. 1947. V. 2. № 1. P. 93.
95. Вишков С.А., Русланова Е.В., Гурьев А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 3. С. 504.
96. Вишков С.А., Русланова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 5. С. 912.
97. Русланова Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 4. С. 40.
98. Русланова Е.В., Адамова Е.В., Вишков С.А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 271.
99. Freeman P.J., Rowlinson J.S. // Polymer. 1960. V. 1. № 1. P. 20.
100. Kinsinger J.B., Ballard L.E. // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 2. № 9. P. 879.
101. Болотникова Л.С., Самсонова Т.И., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 4. С. 235.
102. Андреева В.М., Аникеева А.А., Вишков С.А., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 11. С. 789.

103. Тагер А.А., Андреева В.М., Вишиков С.А., Терентьева В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 3. С. 205.
104. Вишиков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2523.
105. Wolf B.A., Кулезнев В.Н., Пожарнова Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1212.
106. Lai A., Fuller G.G. // J. Rheology. 1996. V. 105. № 12. P. 5216.
107. Lai A., Fuller G.G. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 15. P. 2461.
108. Asakawa K., Hashimoto T. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 12. P. 5216.
109. Русинова Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 4. С. 44.
110. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 711.

Compatibility of Components of Rubber-Containing Blends and Solutions under Static Conditions and Mechanical Field

E. V. Rusinova

*Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia
e-mail: elena.rusinova@usu.ru*

Abstract—The experimental data concerning the compatibility of components of rubber-containing blends and solutions under static conditions and under application of deformation that have been collected during the recent 50 years are generalized and analyzed. The phase diagrams of polymer-polymer and polymer-polymer-solvent systems are constructed. The causes of phase separation in the systems under consideration are considered. The phase diagrams are compared with the chemical structure of macromolecules of the polymers being mixed. A change in the temperatures of phase separation under shear deformation and the inversion of the effect of the mechanical field on the solubility of the components, that is, the improvement of solubility at small shear rates and, on the contrary, the worsening of this parameter at high shear rates, are discussed.